Printed in the Republic of Korea
ANALYTICAL SCIENCE & TECHNOLOGY
Vol. 33, No. 3, 134-142, 2020
https://doi.org/10.5806/AST.2020.33.3.134

Study on simultaneous determination of aromatic material causing allergic in children's products by GC-MSD

Kyeong Mok Ko[1], Chan Joo Rhu[2,★], Byeong Rae Ko[3], and Seok Ki Lee[4]

[1]*Sports Facilities Center, Korea Conformity Laboratories, Daejeon 34027, Korea*
[2]*Consumer Product Center, Korea Conformity Laboratories, Seoul 08503, Korea*
[3]*Environmental Testing Center, Korea Conformity Laboratories, Seoul 08503, Korea*
[4]*Department of Applied Chemistry, Woosuk University, Wanju 55338, Korea*
(Received January 17, 2020; Revised Mary 27, 2020; Accepted May 27, 2020)

GC-MSD를 이용한 어린이 제품 중 알러지 유발 방향성 물질의 동시분석법 연구

고경목[1] · 유찬주[2,★] · 고병례[3] · 이석기[4]

[1]한국건설생활환경시험연구원 스포츠환경센터
[2]한국건설생활환경시험연구원 생활용품센터
[3]한국건설생활환경시험연구원 환경분석센터
[4]우석대학교 응용화학과
(2020. 1. 17. 접수, 2020. 5. 27. 수정, 2020. 5. 27. 승인)

Abstract: Twenty-one allergy-induced aromatic material in children's products were analyzed using gas chromatography mass spectrometer(GC-MSD). The analytes were extracted using an automatic Soxhlet extractor, centrifuged for 10 minutes in a fast freezing centrifuge, and the supernatant was filtered with a syringe filter and then transferred into a 2 mL vial and injected in a split mode. In the established condition, the calibration curve showed linearity with a determination coefficient of 0.9981 or more. Sensitivity was 0.3145 ~ 1.6757, which showed a fairly wide range of sensitivity for each substance. The detection limit of the device was 0.0016 ~ 0.0423 μg/mL and the maximum detection limit was less than 0.05 μg/mL. The method detection limit ranged from 0.0030 ~ 0.0589 μg/mL. In addition, the limit of quantification ranged from 0.0096 to 0.1876 μg/mL, with precision ranging from 0.41 to 10.49 % and accuracy ranging from 83 to 116 %. The analytical method developed in this study was applied to commercial products.

요 약: 어린이 제품 중 21 종의 알러지 유발 방향성 물질들을 기체 크로마토그래피 질량 분석기(GC-MSD)를 사용하여 분석하였다. 분석물질들은 자동 속슬렛 추출장치를 사용하여 추출하였으며, 고속 냉동 원심분리기에서 10분동안 원심분리하고 상징액을 실린지 필터로 여과 한 후 2 mL vial에 옮겨 Split mode로 주입하여 분석하였다. 확립된 조건에서 검정곡선은 0.9981 이상의 결정계수를 갖는 직선성을 보였으

★ Corresponding author
Phone : +82-(0)2-2102-2540 Fax : +82-(0)2-837-3120
E-mail : rhu123@kcl.re.kr

This is an open access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution Non-Commercial License (http://creativecommons. org/licenses/by-nc/3.0) which permits unrestricted non-commercial use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

며, 감도의 경우는 0.3145 ~ 1.6757로서 물질별로 상당히 넓은 범위의 감도를 나타내었다. 기기검출한계는 0.0016 ~ 0.0423 μg/mL로서 최대 약 0.05 μg/mL이하를 나타내었고, 방법검출한계는 0.0030 ~ 0.0589 μg/mL의 범위를 나타내었다. 또한 정량한계는 0.0096 ~ 0.1876 μg/mL의 범위를 보였고, 정밀도는 0.41 ~ 10.49 %, 정확도는 83 ~ 116 %의 범위를 나타내었다. 본 연구에서 개발한 분석법으로 시판품에 실제 적용하였다.

Key words: allergy, aromatic material, children's products, fragrance, GC-MSD

1. 서 론

향료는 원료나 제법에 따라 천연향료와 합성향료로 크게 나눌 수 있다. 천연향료는 테르펜 화합물을 중심으로 하는 식물성 향료와 무스크와 시벳 등의 동물성 향료로 크게 나누어 진다. 식물성 향료의 대부분은 증류에 의해 얻어지기 때문에 정유라고 불리우며 종류, 생산량, 이용가치 면에서 식물성 향료가 천연향료의 대부분을 차지하고 있다. 합성향료는 넓은 의미로 천연물질로부터 유리시킨 유리향료와 순수하게 화학반응에 의해 만든 순수 합성향료로 분리할 수 있다. 합성향료는 단일향을 갖는 단일 화합물로 구성되어 있기는 하지만 향료로서 만족할 만한 향이 얻어지지 않기 때문에 실제로는 천연향료와 배합하여 사용한다. 천연향료와 합성향료를 조합하여 특정한 목적의 향기를 갖는 향료를 조합향료라고 한다.

조합향료는 용도에 따라 화장품향료, 식품향료, 연초향료, 약용향료, 산업용향료로 구별할 수 있으며, 이 중 화장품향료는 단순히 향이 주가 되고 fragrance, perfume, odo(u)r라고 불리우며, 식품향료는 향기와 맛을 포함하는 flavor(u)r와 신미를 내는 향신료가 있다.[1-2]

이렇듯 향료라 불리울 수 있는 화합물의 종류는 수천종이 넘을 수 있으며, 여러 산업분야에서 다양한 목적으로 사용되고 있다. 이 중 일부는 알러지를 유발하는 방향성 물질로서 화장품 원료로 사용 될 경우 피부접촉에 의한 알러지 발현 가능성이 높기 때문에 금지 또는 사용이 제한된 물질로 알려져 있다.[3-7]

특히 국내외적으로 안전취약계층인 어린이 건강보호를 위하여 어린이 제품 안전관리가 강화되고 있으며, 대표적으로는 어린이제품의 세계 주요시장을 차지하는 미국 CPSIA, EU의 Directive 2009/48/EC, 일본 ST 2012 등 주요선진국은 제품의 출시 전 안전성 확인이 강화되고 있는 추세이며, EU의 경우 신 완구 지침인 Directive 2009/48/EC에서, 기존의 8대 금속 안전기준을 강화하여 19대 유해 금속에 대한 안전기준이 제시되고 있고, 이와 더불어 알러지를 유발하는 방향성 물질(alanroot oil 등 55물질)의 함유를 금지하고 있고, 일부 방향성 추출물(anisyl alcohol 등 11 종)의 경우 배합 한도 및 포장표시를 정하여 규제하고 있다.[8]

Directive 2009/48/EC의 조항에 따라 19대 유해 금속은 2014년에 시험방법을 개발하여 EN 71-3[9]을 개정· 반영하고 있으나, 알러지 유발 방향성 물질의 경우는 현재까지 이를 확인하기 위한 시험검사방법이 제시되어 있지 않고, EN 71, ISO 등에서도 제시된 시험방법이 없으며, 다만 제조 또는 수입자로 하여금 의도적으로 사용하지 않도록 지침을 두고 있다.

우리나라도 대부분의 어린이제품에 대하여 어린이제품 안전 특별법[10] 등의 사전 인증 제도를 운영하고 있으며, 특히 최근에는 어린이제품 안전성 확보 및 관리의 사각지대에 있는 어린이제품 관리를 위하여 어린이제품 안전 특별법이 제정되고 2015년 6월 4일부터 시행되기 시작하였다.

어린이제품 안전 특별법은 어린이제품에 대하여 통관 전/출고 전 안전성을 확인 받도록 하고 있으며, 어린이 위해도에 따라 안전인증, 안전확인, 그리고 공급자적합성 확인대상 어린이제품으로 구분하고 어린이제품의 안전성 확보, 어린이 건강 유지 및 증진에 기여함을 목적으로 제정 되었다. 어린이제품 안전 특별법 대상품목은 그 동안 품질경영 및 공산품 안전관리법으로 관리되던 대부분의 어린이제품을 포함하여 13세 이하의 어린이가 사용하는 전 제품이 대상이며 관리의 사각지대에 있던 품목도 포함되어 있으며, 어린이제품 안전에 관하여 다른 규정보다 우선하여 적용되는 등 어린이제품 안전관리가 강화되고 있다.

이렇듯 어린이제품 안전 특별법 시행에 따라 안전관리가 강화되고 있음에도 불구하고, 국내 제조/수입 환경 등 여러 이유 때문에 개별기준이나 공통안전 기준에 반영되지 않고 있으며, 특히 알러지 유발 방향성 물질의 안전기준 및 시험검사 방법도 없는 실정이다.

이에 따라 본 연구에서는 알러지 유발 방향성 물질

중 21 종을 우선적으로 선정하여 시험 및 분석방법[11-16]을 개발하고 관련 규정 제정과 관리방안 마련을 위한 기초자료로 제공하여 어린이 건강 유지 및 증진에 기여함을 목적으로 한다.

2. 실 험

2.1. 재료

알러지 유발 방향성 물질 21 종 및 2 종의 내부표준물질(internal standard, IS)은 Accustandard사(U.S.A)와 Dr. Ehrenstorfer사(Germany)에서 각각 구입하여 사용하였고, 작업표준용액 제조에 필요한 분석용 MeOH과 추출용매로 사용할 Hexane은 J.T.Baker사(U.S.A)에서 구입하여 사용하였다.

전처리 장비는 자동 속슬렛 추출장치(DE/SOX 416, Gerhardt, Germany)와 고속 냉동 원심분리기(Supra 22k, Anyteck, Korea)를 사용하였다. 추출에 사용할 Thimble Filter는 Soxtherm Extraction Thimbles (33 mm × 80 mm, Gerhardt, Germany)를 사용하였고, 원심분리관은 Oak Ridge Centrifuge tube (50 mL, Thermo Fisher Scientific, U.S.A)를 사용하였다.

2.2. 시료 선정 및 전처리

시료는 본 연구에서 확인하고자 하는 분석대상 물질이 함유될 가능성이 높은 향기 나는 제품 위주로 선정하였으며, 대형 마트나 시장 또는 학교 앞 마트 등에서 문구 류 1 종, 완구 류 12 종 등 총 13 종의 시료를 구매하였다.

전처리 방법은 어린이 제품 중 고상시료가 많은 점을 고려하여 속슬렛 추출법을 선택하였으며, 추출용매로는 Hexane을 선정하였다. 시료의 전처리는 균질화한 시료 약 2 g을 취하여 Thimble Filter에 넣고 속슬렛 추출장치 내부에 장착하였다. 추출용매는 50 mL를 사용하였으며 내부표준물질은 컬럼별로 DB-Wax로 분석 시 1,4-dibromobenzene-d4 (1 μg/mL)를 첨가하였고 ZB-5ms로 분석 시 4,4-dibromobiphenyl (1 μg/mL)를 첨가하였다.

속슬렛 추출장치에서 4시간동안 추출한 후, 추출이 끝나면 곧바로 고속 냉동 원심분리기에서 20,000 rpm으로 -10 °C에서 10분동안 원심분리 하였다. 원심분리가 끝난 후 상징액을 실린지 필터로 여과한 후 2 mL vial에 옮겨 GC로 분석하였다.

2.3. GC-MSD 분석

가스 크로마토그래프는 7890B(Agilent, U.S.A)를 사용하였고, 질량분석기(GC-MSD)는 5977A MSD (Agilent, U.S.A)를 사용하였다. 이온화 방식은 EI (70 eV) mode를 사용하여 분석하였고, 운반가스인 He의 유속은 1.0 mL/min였다.

컬럼은 DB-Wax (30 m × 0.25 mm × 0.25 μm, Agilent, U.S.A)와 ZB-5ms (30 m × 0.25 mm × 0.25 μm, Phenomenex, U.S.A)를 사용하였고, 분석물질 별로 컬럼 특성에 따른 감도 및 분리능 등의 분석효율을 비교 하였다.

시료주입방식은 Split mode로 1 μL 주입하였고, DB-Wax에서 초기오븐온도를 35 °C로 설정하여 5분간 유지 후, 5 °C/min씩 승온하여 190 °C에서 2분간 유지하였고 35 °C/min씩 승온하여 최종적으로 250 °C에서 10분간 유지하였다. ZB-5ms에서는 초기오븐온도를 50 °C로 설정하여 3분간 유지 후, 8 °C/min씩 승온하여 최종적으로 250 °C에서 5분간 유지하였다 자세한 기기분석조건은 *Table* 1에 나타내었다.

Table 1. Analytical condition of GC-MSD

Parameters	Condition	
	DB-Wax	ZB-5ms
Injector	220 °C, split [10:1], 1.0 μL	220 °C, split [10:1], 1.0 μL
Column	DB-Wax (30 m × 0.25 mm × 0.25 μm)	ZB-5ms (30 m × 0.25 mm × 0.25 μm)
Carrier Gas	He, 1.0 mL/min	He, 1.0 mL/min
Oven Temp.	35 °C (5 min) → 5 °C/min → 190 °C (2 min) → 30 °C/min → 250 °C(10 min)	50 °C (3 min) → 8 °C/min → 250 °C (10 min)
Aux Temp.	320 °C	320 °C
MS Source	230 °C	230 °C
Ionization	EI mode, 70 eV	EI mode, 70 eV
Detection	Scan and SIM	Scan and SIM

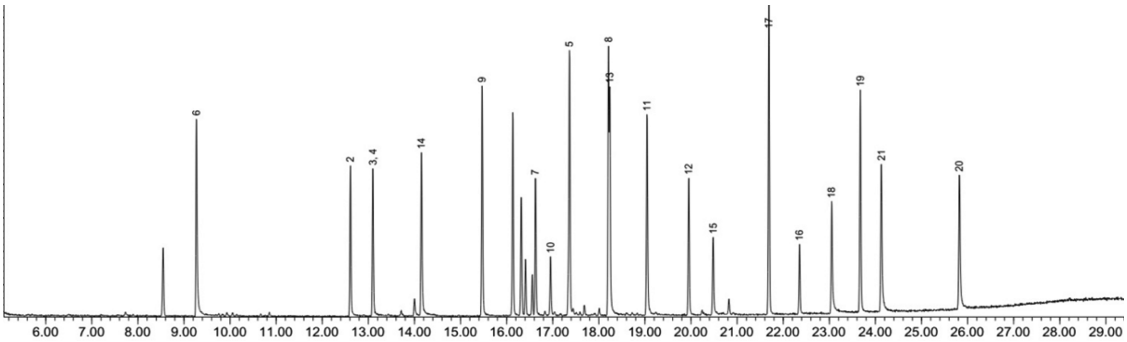

Fig. 1. Chromatogram of 21 target compounds using the standard solution by GC-MSD in ZB-5ms

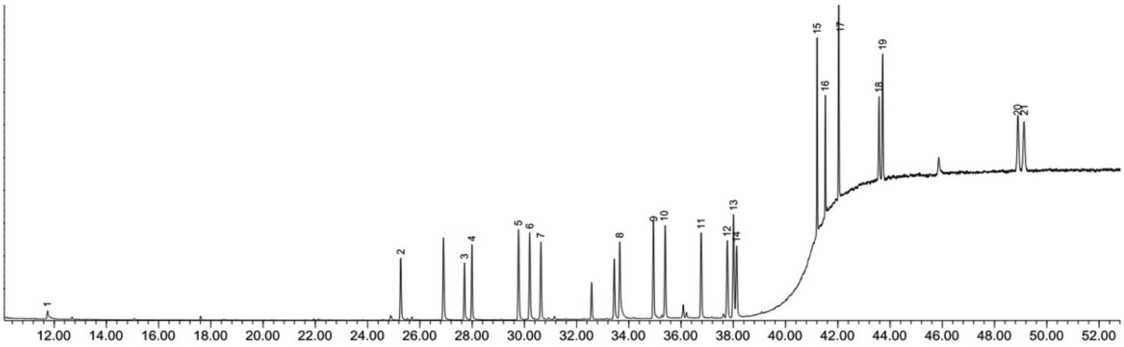

Fig. 2. Chromatogram of 21 target compounds using the standard solution by GC-MSD in DB-Wax

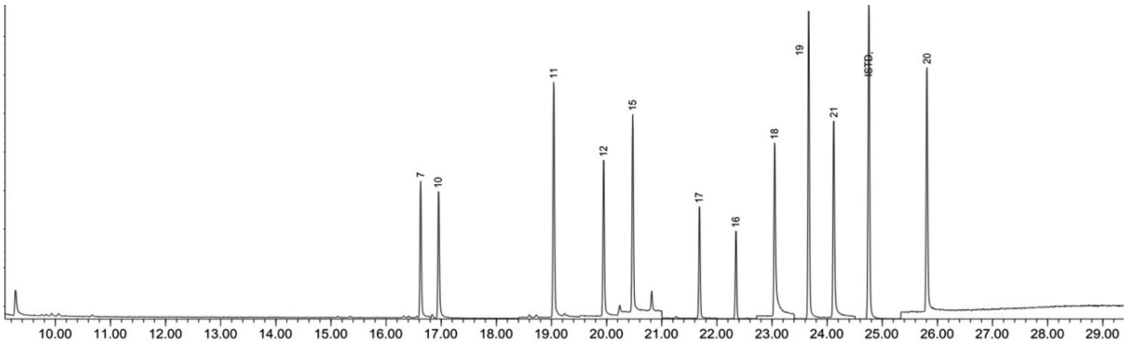

Fig. 3. Chromatogram of 11 target compounds using the standard solution by GC-MSD in ZB-5ms

3. 결과 및 고찰

3.1. 분석조건의 최적화

추출용매는 고상시료가 많은 매질 특성상 시료의 팽윤 및 팽창 그리고 추출 가능성 등을 고려하여, Hexane을 선정하였다. 표준용액은 21 종의 분석대상 물질을 혼합한 표준용액을 제조하였고, 컬럼 특성에 따른 분석효율 등의 비교에 사용하였다. 컬럼 중 ZB-5ms로 분석 시 DB-Wax에 비해 용출속도가 빨라 분석시간이 빨라지는 장점은 있으나, 일부 물질들에 대한 분리가 제대로 이루어 지지 않았으며(*Fig.* 1), 그에 반해 DB-Wax는 분석시간이 전반적으로 길어지는 단점은 있으나 분리능 등에서 ZB-5ms보다 뛰어난 결과를 나타내었다(*Fig.* 2).

따라서 전반적인 분석효율 등을 고려하여 분석대상 물질 21 종 중 amyl cinnamal을 포함한 11종은 ZB-5ms컬럼을 사용하여 동시분석을 진행하였으며(*Fig.* 3), acetyl isovaleryl을 포함한 10 종은 DB-Wax컬럼을

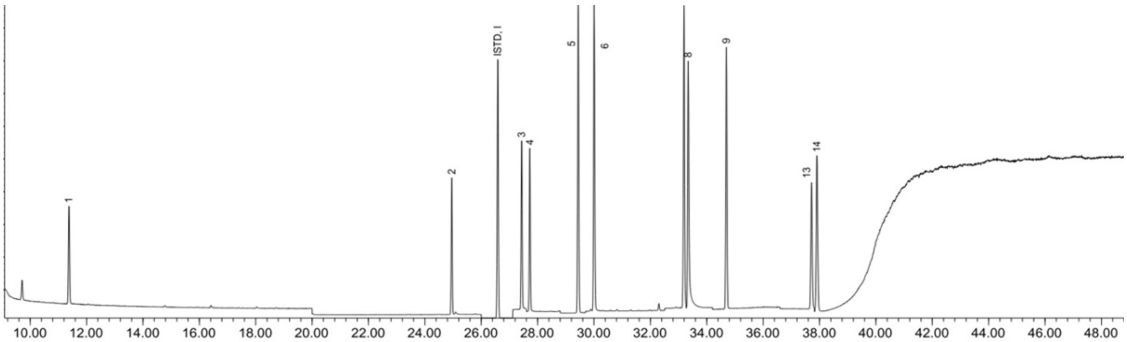

Fig. 4. Chromatogram of 10 target compounds using the standard solution by GC-MSD in DB-Wax

Table 2. Formula and molecular weight of 21 target compounds

No.	Compounds	CAS No.	Formula	Molecular weight	Column
1	Acetyl isovaleryl	13706-86-0	$C_7H_{12}O_2$	128.17	DB-Wax
2	Methyl heptine carbonate	111-12-6	$C_9H_{14}O_2$	154.21	
3	6,7-Dihydrogeraniol	40607-48-5	$C_{10}H_{20}O$	156.27	
4	Citronellol	106-22-9	$C_{10}H_{20}O$	156.27	
5	Cetone Alpha	127-51-5	$C_{14}H_{22}O$	206.32	
6	Benzyl alcohol	100-51-6	C_7H_8O	108.14	
7	Lilial	80-54-6	$C_{14}H_{20}O$	204.31	
8	Benzalacetone	122-57-6	$C_{10}H_{10}O$	146.19	
9	Cyclamen alcohol	4756-19-8	$C_{13}H_{20}O$	192.30	
10	Anisyl alcohol	105-13-5	$C_8H_{10}O_2$	138.16	
11	2-Pentylidenecyclohexanone	25677-40-1	$C_{11}H_{18}O$	166.26	ZB-5ms
12	Hexahydrocoumarin	700-82-3	$C_9H_{12}O_2$	152.19	
13	Decatol	34131-99-2	$C_{13}H_{24}O$	196.33	
14	Amyl cinnamal	122-40-7	$C_{14}H_{18}O$	202.29	
15	Amylcinnamyl alcohol	101-85-9	$C_{14}H_{20}O$	204.31	
16	Benzyl benzoate	120-51-4	$C_{14}H_{12}O_2$	212.24	
17	musk ambrette	83-66-9	$C_{12}H_{16}N_2O_5$	268.27	
18	Benzyl salicylate	118-58-1	$C_{14}H_{12}O_3$	228.24	
19	4,6-dimethyl-8-tert-butylcoumarin	17874-34-9	$C_{15}H_{18}O_2$	230.30	
20	7-Ethoxy-4-methylcoumarin	87-05-8	$C_{12}H_{12}O_3$	204.08	
21	Benzyl cinnamate	103-41-3	$C_{16}H_{14}O_2$	238.28	

사용하여 동시분석을 진행하였다(*Fig.* 4).

지금까지 확립된 분석조건을 기준으로 분석대상 물질들을 *Table* 2에 정리하여 나타내었으며, KOLAS-G-015 화학적 시험방법의 유효성 확인을 위한 지침에 근거하여 분석방법에 대한 타당성 검증을 진행하고, 실제 시료에도 적용하였다.

3.2. 검출한계 및 정량한계

기기검출한계(instrument detection limit, IDL)는 목적성분이 0.1 μg/mL가 되도록 분석물질을 첨가한 시료를 준비하고, 10회 반복 측정한 후 표준편차에 3을 곱한 값을 기기검출한계로 계산하였다. 측정결과 0.0016 ~ 0.0423 μg/mL로서 최대 약 0.05 μg/mL이하의 기기검출한계를 나타내었다.

방법검출한계(method detection limit, MDL) 및 정량한계(limit of quantification, LOQ)는 정제수가 아닌 매질효과를 고려한 분석물질이 검출되지 않은 사인펜 액을 이용하여 0.2 μg/mL가 되도록 분석물질을 첨가한 시료 7개를 준비하고, 각 시료를 시험절차와 동일하게 추출하여 표준편차를 얻은 후, 표준편차에 99% 신뢰도에서

Table 3. IDL, MDL and LOQ results for the analysis of target compounds by GC-MSD

No.	Compounds	IDL	MDL	LOQ
1	Acetyl isovaleryl	0.0088	0.0094	0.0300
2	Methyl heptine carbonate	0.0017	0.0040	0.0127
3	6,7-Dihydrogeraniol	0.0031	0.0057	0.0181
4	Citronellol	0.0029	0.0030	0.0096
5	Cetone Alpha	0.0016	0.0083	0.0266
6	Benzyl alcohol	0.0028	0.0162	0.0517
7	Lilial	0.0060	0.0101	0.0320
8	Benzalacetone	0.0029	0.0032	0.0102
9	Cyclamen alcohol	0.0047	0.0060	0.0191
10	Anisyl alcohol	0.0076	0.0083	0.0263
11	2-Pentylidenecyclohexanone	0.0078	0.0180	0.0574
12	Hexahydrocoumarin	0.0066	0.0219	0.0697
13	Decatol	0.0048	0.0137	0.0437
14	Amyl cinnamal	0.0182	0.0200	0.0637
15	Amylcinnamyl alcohol	0.0122	0.0327	0.1041
16	Benzyl benzoate	0.0053	0.0104	0.0332
17	musk ambrette	0.0054	0.0145	0.0461
18	Benzyl salicylate	0.0423	0.0589	0.1876
19	4,6-dimethyl-8-tert-butylcoumarin	0.0103	0.0138	0.0441
20	7-Ethoxy-4-methylcoumarin	0.0267	0.0322	0.1025
21	Benzyl cinnamate	0.0108	0.0186	0.0591

*Unit : μg/mL

Table 4. Calibration ranges and regression equation of target compounds analyzed by GC-MSD

No.	Compounds	Cal. range μg/mL	Regression eqn.	R^2
1	Acetyl isovaleryl	0.1 – 2.0	y = 0.8835x + 0.0287	0.9995
2	Methyl heptine carbonate	0.1 – 2.0	y = 0.4906x − 0.0129	0.9997
3	6,7-Dihydrogeraniol	0.1 – 2.0	y = 1.079x − 0.0238	0.9996
4	Citronellol	0.1 – 2.0	y = 0.6845x − 0.0192	0.9998
5	Cetone Alpha	0.1 – 2.0	y = 1.5974x − 0.0306	0.9998
6	Benzyl alcohol	0.1 – 2.0	y = 1.4276x − 0.0049	0.9997
7	Lilial	0.1 – 2.0	y = 1.6757x − 0.0493	0.9999
8	Benzalacetone	0.1 – 2.0	y = 0.917x − 0.0224	0.9998
9	Cyclamen alcohol	0.1 – 2.0	y = 0.6038x − 0.0196	0.9998
10	Anisyl alcohol	0.1 – 2.0	y = 1.409x − 0.0181	0.9997
11	2-Pentylidenecyclohexanone	0.1 – 2.0	y = 0.3588x − 0.0012	0.9999
12	Hexahydrocoumarin	0.1 – 2.0	y = 0.3998x − 0.0187	0.9997
13	Decatol	0.1 – 2.0	y = 1.0197x + 0.0095	0.9998
14	Amyl cinnamal	0.1 – 2.0	y = 0.3145x − 0.0016	0.9999
15	Amylcinnamyl alcohol	0.1 – 2.0	y = 0.3894x − 0.0005	0.9999
16	Benzyl benzoate	0.1 – 2.0	y = 0.3784x − 0.0112	0.9999
17	musk ambrette	0.1 – 2.0	y = 0.3283x + 0.0017	0.9999
18	Benzyl salicylate	0.1 – 2.0	y = 1.2589x − 0.1909	0.9981
19	4,6-dimethyl-8-tert-butylcoumarin	0.1 – 2.0	y = 1.2071x − 0.0181	0.9998
20	7-Ethoxy-4-methylcoumarin	0.1 – 2.0	y = 0.8068x − 0.0526	0.9997
21	Benzyl cinnamate	0.1 – 2.0	y = 0.4796x − 0.0068	0.9999

Table 5. Precision and Accuracy results for the analysis of target compounds by GC-MSD

No.	Compounds	Spiked conc.	Mean ± SD	Precision (%)	Accuracy (%)
1	Acetyl isovaleryl	1.00	0.9582 ± 0.0108	1.13	95.82
2	Methyl heptine carbonate	1.00	08304.± 0.0034	0.41	83.04
3	6,7-Dihydrogeraniol	1.00	0.8320 ± 0.0116	1.40	83.20
4	Citronellol	1.00	0.8510 ± 0.0093	1.09	85.10
5	Cetone Alpha	1.00	0.8604 ± 0.0114	1.33	86.04
6	Benzyl alcohol	1.00	0.8720 ± 0.0053	0.61	87.20
7	Lilial	1.00	0.9979 ± 0.0147	1.47	99.79
8	Benzalacetone	1.00	1.1415 ± 0.0070	0.61	114.15
9	Cyclamen alcohol	1.00	1.1420 ± 0.0103	0.91	114.20
10	Anisyl alcohol	1.00	1.0148 ± 0.0358	3.53	101.48
11	2-Pentylidenecyclohexanone	1.00	1.1596 ± 0.0164	1.41	115.96
12	Hexahydrocoumarin	1.00	1.1262 ± 0.0084	0.74	112.62
13	Decatol	1.00	1.1011 ± 0.0270	2.45	110.11
14	Amyl cinnamal	1.00	0.9691 ± 0.0174	1.80	96.91
15	Amylcinnamyl alcohol	1.00	1.0837 ± 0.0152	1.40	108.37
16	Benzyl benzoate	1.00	1.0306 ± 0.0059	0.57	103.06
17	musk ambrette	1.00	1.0989 ± 0.0134	1.22	109.89
18	Benzyl salicylate	1.00	0.9500 ± 0.0996	10.49	95.00
19	4,6-dimethyl-8-tert-butylcoumarin	1.00	1.0091 ± 0.0341	3.38	100.91
20	7-Ethoxy-4-methylcoumarin	1.00	0.9272 ± 0.0305	3.29	92.72
21	Benzyl cinnamate	1.00	1.1583 ± 0.0159	1.37	115.83

*Unit : μg/mL

t-분포값을 곱한 값을 방법검출한계, 10을 곱한 값을 정량한계로 계산하였다. 측정결과 방법검출한계의 경우 0.0030 ~ 0.0589 μg/mL를 나타내었고, 정량한계의 경우 0.0096 ~ 0.1876 μg/mL를 나타내었다(*Table* 3).

3.3. 검정곡선과 직선성 및 감도

검정곡선 작성 및 검증은 적용범위 내의 5 개 농도에 대해 검정곡선을 작성하고, 얻어진 검정곡선 결정계수(R^2)가 0.98이상이어야 하며, 결정계수가 허용범위를 벗어나면 재 작성 하도록 하였다.

측정결과 *Table* 4와 같이 검출되는 농도범위 내에서 모든 검정곡선의 직선성(R^2)이 0.9981 이상으로 좋은 결과를 나타내었고, 감도의 경우 0.3145 ~ 1.6757로 물질 별로 상당히 넓은 범위의 감도를 나타내었다.

3.4. 정밀도와 정확도 및 선택성

정밀도와 정확도 및 선택성은 분석물질이 검출되지 않은 사인펜 액을 이용하여 1 μg/mL가 되도록 분석물질을 첨가하고, 동일한 시험절차를 거쳐 5 개의 시료를 반복측정 후 정밀도는 상대표준편차(%)를 이용하여 구하였고, 정확도 및 선택성은 실측값과 참값과의 상대백분율을 이용하여 구하였다. 측정결과 0.41 ~ 10.49 %의 정밀도와 83 ~ 116 %의 정확도 및 선택성을 나타내었다(*Table* 5).

3.5. 시판품 분석결과

구매한 13 종의 시판품에 대하여 자동 속슬렛 추출장치를 이용하여 다성분 동시 분석법으로 21 종의 대상물질에 대하여 분석을 실시하고 함유량을 계산 하였다. 분석결과 대상물질 중 citronellol의 경우 총 13 종의 시판품 중 8 종의 시판품에 대하여 검출이 되어 가장 높은 검출빈도를 나타내었고, 검출농도 별로는 benzyl alcohol이 774.27 mg/kg으로 가장 높은 검출농도를 나타내었다. 시판품 별로는 10번 Sample이 대상물질 21 종 중 7 종에 대하여 검출이 되어 가장 높은 검출빈도를 나타내었다. 분석결과에 대한 자세한 사항은 *Table* 6에 정리하여 나타내었고 시판품에 대한 상세사항은 *Table* 7에 정리하여 나타내었다.

4. 결 론

국내외적으로 안전취약계층인 어린이 건강보호를

Table 6. Results for the analysis of commercial products by GC-MSD

No	Compounds	Samples (mg/kg)												
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
1	Acetyl isovaleryl	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
2	Methyl heptine carbonate	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
3	6,7-Dihydrogeraniol	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
4	Citronellol	7.96	-	19.84	-	33.07	88.26	17.06	52.81	-	502.81	-	42.69	-
5	Cetone Alpha	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
6	Benzyl alcohol	9.92	5.26	22.45	-	-	77.18	-	-	-	774.27	-	-	-
7	Lilial	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
8	Benzalacetone	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
9	Cyclamen alcohol	-	-	-	-	-	-	-	-	-	19.96	-	-	-
10	Anisyl alcohol	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
11	2-Pentylidenecyclohexanone	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
12	Hexahydrocoumarin	-	-	-	-	-	-	-	-	-	22.06	-	-	-
13	Decatol	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
14	Amyl cinnamal	-	-	-	-	-	-	-	-	-	11.74	-	-	-
15	Amylcinnamyl alcohol	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
16	Benzyl benzoate	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
17	musk ambrette	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
18	Benzyl salicylate	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
19	4,6-dimethyl-8-tert-butylcoumarin	-	-	-	-	-	-	-	-	-	4.69	-	-	-
20	7-Ethoxy-4-methylcoumarin	-	-	-	-	-	-	-	-	-	3.15	-	-	-
21	Benzyl cinnamate	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-

–표시: Not detected

Table 7. Information of commercial products

No.	Item description	Country of Origin	Applicable Age
1	Clay	China	37 months or Older
2	Sign pen	China	60 months or Older
3	Stamp	China	37 months or Older
4	Doll	China	37 months or Older
5	Toy	Czech Republic	37 months or Older
6	Clay	China	37 months or Older
7	Sign pen	Republic of Korea	children
8	Soap bubbles	Republic of Korea	37 months or Older
9	Balloon	Republic of Korea	61 months or Older
10	B.B pellets (fluorescent color)	-	-
11	Toy	China	73 months or Older
12	Clay	-	37 months or Older
13	Clay	Republic of Korea	children

– 표시: 불명

위하여 어린이 제품 안전관리가 강화되고 있으며, 이와 더불어 어린이 제품 중 알러지를 유발하는 방향성 물질(alanroot oil 등 55물질)의 함유를 금지 또는 제한하고 있으며, 일부 방향성 추출물(anisyl alcohol 등 11종)의 경우 배합 한도 및 포장표시를 정하여 규제하고 있으나, 아직까지 안전기준 및 시험검사 방법도 없는 실정이다. 따라서 본 연구에서는 66 종의 알러지 유발 방향성 물질들 중 21 종을 우선적으로 선정하여 GC-MSD를 이용한 다성분 동시분석법을 개발하고, 실제 시료에 적용하였다

시료의 전처리는 자동 속슬렛 추출장치를 이용하였고, 분석기기는 GC-MSD를 이용하여 분석대상 물질 21종 중 amyl cinnamal을 포함한 11종은 ZB-5ms컬럼을 사용하여 동시분석을 진행하였으며, acetyl isovaleryl을 포함한 10종은 DB-Wax컬럼을 사용하여 동시분석을 진행하였다.

분석방법의 타당성 검증을 통해 동시분석법의 신뢰성을 확인하였으며, 방법검출한계는 0.0030 μg/mL, 정량한계는 0.0096 μg/mL까지 달성하였고, 정밀도와 정확도 역시 0.41 ~ 10.49 %와 83 ~ 116 %로 높은 달성율을 보였다.

시판품 분석결과 총 13종의 시판품 중 9종에서 대상물질이 검출이 되었고, 그 중 benzyl alcohol이 가장 높은 검출농도를 보였으며, citronellol은 가장 높은 검출빈도를 나타내었다. 본 연구의 분석방법은 향후 어린이제품 관련 규정 제정과 관리방안 마련, 시험검사 방법 등을 위한 기초자료로 활용될 수 있을 것으로 기대된다.

감사의 글

본 연구는 산업통상자원부 국가기술표준원에서 시행한 제품안전 기술기반 조성사업의 지원을 받아 수행되었습니다.

References

1. H. J. Yang, ‘Guide to fragrance’, 2nd Ed., Namyang, Seoul, 2015.
2. S. Watanabe, ‘Entrance of spice and chemistry’, 3rd Ed., Shinilbooks, Seoul, 2015.
3. Directive 2003/15/EC, ‘OF THE EUROPEAN PARLIAMENT AND OF THE COUNCIL of 27 February 2003’ (https://eur-lex.europa.eu/legal-content/EN/TXT/?uri=uriserv:OJ.L_.2003.066.01.0026.01.ENG&toc=OJ:L:2003:066:TOC), Off. J. Eur. Union, 2003.
4. Regulation (EC) No 1223/2009, ‘OF THE EUROPEAN PARLIAMENT AND OF THE COUNCIL of 30 November 2009 on cosmetic products’ (https://eur-lex.europa.eu/legal-content/EN/TXT/?uri=uriserv:OJ.L_.2009.342.01.0059.01.ENG&toc=OJ:L:2009:342:TOC), Off. J. Eur. Union, 2009.
5. SCCNFP/0320/00, Final, ‘An Initial List of Perfumery Materials which must not form part of Fragrance Compounds used in Cosmetic Products’, 2000.
6. SCCNFP/0389/00, Final, ‘The 1st Update of the Inventory of Ingredients Employed in Cosmetic Products, SECTION II: Perfume and Aromatic Raw Materials’, 2000.
7. SCCNFP/0771/03, ‘An Update of the Initial List of Perfumery Materials which must not form part of Fragrance Compounds used in Cosmetic Products’, 2003.
8. Directive 2009/48/EC, ‘OF THE EUROPEAN PARLIAMENT AND OF THE COUNCIL of 18 June 2009 on the safety of toys’ (https://eur-lex.europa.eu/legal-content/EN/TXT/?qid=1591680605935&uri=CELEX:32009L0048), Off. J. Eur. Union, 2009.
9. EN 71-3:2013 (E), ‘Safety of toys – Part 3: Migration of certain elements’, 2013.
10. Korea Ministry of Government Legislation (http://www.law.go.kr/lsInfoP.do?lsiSeq=180383&efYd=20170128# 0000).
11. F. David, C. Devos and P. Sandra, *LC·GC Eur.,* **19**(11), 602-616 (2006).
12. Y. Uda and Y. Maeda, *Agric. Biol. Chem.,* **50**(1), 205-208 (1986).
13. L. H. Wang, H. J. Liu, *J. Bioequiv. Availab*., **2**(3), 72-76 (2010).
14. B. Desmedt, M. Canfyn, M. Pype, S. Baudewyns, V. Hanot, P. Courselle, J.O. De Beer, V. Rogiers, K. De Paepe and E. Deconinck, *Talanta*, **131**, 444-451 (2015).
15. H. Leijs, J. Broekhans, L. Van Pelt and C. Mussinan, *J. Agric. Food Chem.,* **53**, 5487-5491 (2005).
16. IFRA, ‘Analytical Procedure Version 1, GC/MS Quantitation of potential fragrance allergens in fragrance compounds’ (https://ctfas.org/wp-content/uploads/2018/05/IL683-att-AnalyticalProcedureFragAllerfinal.pdf), 2003.

Authors’ Position

Kyeong Mok Ko : Researcher
Chan Joo Rhu : Chief Researcher
Byeong Rae Ko : Principal researcher
Seok Ki Lee : Professor